

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080307

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C09D 5/03
C09D163/00
C09D167/02

(21)Application number : 10-250981

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1998

(72)Inventor : SATO TAKESHI

SENZUKA TAKESHI

(54) POLYESTER RESIN AND COMPOSITION FOR POWDER COATING, AND POWDER COATING USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable baking at low temperatures, improve curing properties and storage stability, and enable forming a coating with a good appearance by specifying an acid component, an alcohol component and physical properties.

SOLUTION: This polyester resin comprises an acid component including an aromatic dicarboxylic acid as a main component and a glycol component mainly comprising an aliphatic glycol, and has a limiting viscosity of 0.10-0.30 dl/g, an acid value of 30-85 mgKOH/g and a melt viscosity at 150°C of 100-800 dPa.s. Furthermore, the resin contains, as copolymerization components, (A) an aliphatic dicarboxylic acid, (B) an aromatic glycol and (C) a carboxylic acid having a functionality of 3 or more and the blending ratio is such that the ratio of component A to the total acid components is 5-25 mol%, the ratio of component B to the total glycol components is 10-45 mol% and that of component C to the total acid components is 1-10 mol%. Based on 100 pts.wt. the total of the polyester resin and an epoxy resin-based curing agent, 0.4-1.0 pts.wt. of an imidazole-based curing accelerator is blended to obtain the objective resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention can be used as the good powder coatings of blocking resistance or cold cure nature, and relates to the polyester resin for powder coatings with which an appearance (especially surface smooth nature), a mechanical strength, etc. can form a good paint film and a constituent, and the powder coatings which used this for the list.

[0002]

[Description of the Prior Art] As compared with the conventional solvent mold coating, advantages, like that it is a pollution-free coating, that utilization can be presented also immediately after paint, that multilayer two coats is unnecessary, comparatively cheap being a thing, and recovery utilization is possible are accepted, and need has expanded powder coatings quickly in recent years as a coating for a protection ornament of members, such as home electronics, building materials, and autoparts.

[0003] Although the thing of an epoxy resin system, an acrylic resin system, and a polyester resin system is mainly known by powder coatings, polyester resin system powder coatings are known also in it as a coating which has the well-balanced paint film engine performance.

[0004] By the way, although hot printing temperature is generally needed as compared with the solvent mold coating, by low-temperature-izing printing temperature, polyester resin system powder coatings can divert a paint facility of a solvent paint line to some other purpose as it is, or have a merit called the cutback of the running cost not only by improvement in workability, or an improvement of work environment but energy saving by reduction of a generating heating value. Moreover, with the conventional powder coatings, that the paint to the ingredient whose paint was not completed is also attained etc. can count also upon amplification of a coated object in that thermal resistance is not enough by low-temperature-izing printing temperature. In polyester resin system powder coatings, low temperature-ization of printing is strongly demanded from such a point.

[0005] Moreover, although the coating has the main function of protection and the ornament of a member, recently, the beautiful feeling of surface paint finishing is called for and it is required that smooth nature on the front face of paint should be especially made into the outstanding thing.

[0006] However, the conventional polyester resin system powder coatings had the problem that the smooth nature of a paint film got worse remarkably, when the hardening accelerator was added so much, in order for hardening reactivity to fall, and for there to be a problem that it does not fully harden and to raise hardening reactivity, when it is able to be burned at low temperature.

[0007] Then, in order to make smooth nature of a paint film into practical level, the molecular weight of the polyester resin which is the principal component of a coating was lowered, and the method of reducing the viscosity at the time of melting has been taken. However, although the smooth nature of the obtained paint film has improved by this approach, since the glass transition temperature of polyester resin fell, there was a problem that mechanical strengths, such as about [that the storage stability (blocking resistance) of a coating worsens] and shock resistance, fell.

[0008] To moreover, polyester resin Aliphatic series type diol components and dicarboxylic acid

components, such as 1,6-hexanediol, a diethylene glycol, an adipic acid, and dodecane dicarboxylic acid, are copolymerized, and the method of reducing the melt viscosity of resin is proposed (JP,10-46056,A). However, also in this approach, in order to make the smooth nature of a paint film, and sufficient mechanical strength discover, the amount of copolymerization of the above mentioned component needed to be made [many / quite], the glass transition temperature of polyester resin fell, and there was a problem that the storage stability (blocking resistance) of a coating worsened.

[0009] Furthermore, although the approach of copolymerizing a condensed multi-ring type hydrocarbon compound was also proposed in order to raise the glass transition temperature of polyester resin, by this approach, the melt viscosity of resin went up and there was a problem of becoming about [that the smooth nature at the time of considering as a paint film falls] and high cost.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention can solve such a problem, and can burn it at low temperature, it excels in hardenability and storage stability, and the polyester resin for powder coatings which can form the good paint film of an appearance and a constituent, and the powder coatings which used this for the list are offered.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention, as a result of repeating research, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, the summary of this invention is as follows.

(1) It consists of a glycol component which makes a subject the acid component which makes aromatic series dicarboxylic acid a subject, and an aliphatic series glycol. 0.10 - 0.30 dl/g and the acid number 30 - 85 mgKOH/g, [limiting viscosity] The melt viscosity in 150 °C It is polyester resin of 100 - 800 dPa-s. This polyester resin contains aliphatic series dicarboxylic acid A, the aromatic series glycol B, and carboxylic-acid C of three or more organic functions as a copolymerization component. Polyester resin for powder coatings with which the rate of as opposed to all the acid components of 10-45-mol % and C in the rate of as opposed to all the glycol components of B in the rate to all the acid components of A is characterized by 1-10-mol being % 5-25-mol%.

(2) Above (1) The sum total of the polyester resin for powder coatings of a publication, and an epoxy resin system curing agent It is an imidazole system hardening accelerator to the 100 weight sections. 0.4-1.0 It is the resin constituent which blended the weight section, and is this resin constituent. Polyester resin constituent for powder coatings characterized by the gelation time in 150 degrees C being 8 - 13 minutes.

(3) Above (2) Powder coatings using the polyester resin constituent for powder coatings of a publication.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0013] The polyester resin of this invention consists of a glycol component which makes a subject the acid component which makes aromatic series dicarboxylic acid a subject, and an aliphatic series glycol.

[0014] As aromatic series dicarboxylic acid, a terephthalic acid and isophthalic acid are mainly used from the reasons of a resin property, cost performance, etc. to need. Moreover, as an aliphatic series glycol, ethylene glycol and neopentyl glycol are mainly used from the reasons of a resin property, cost performance, etc. to need.

[0015] The limiting viscosity of the above-mentioned polyester resin is the thing of the range of 0.10 - 0.20 dl/g preferably 0.10 to 0.30 dl/g. Blocking resistance since the molecular weight of resin is low, when limiting viscosity considers as powder coatings in the thing of less than 0.10 dl/g falls, or the mechanical strength of a paint film falls. On the other hand, in that by which limiting viscosity exceeds 0.30 dl/g, since a grindability worsens since the molecular weight of resin is high, or a fluidity falls, the smooth nature of a paint film worsens.

[0016] moreover, the above-mentioned polyester resin -- the acid number -- 30 - 85 mgKOH/g -- desirable -- 40 - 80 mgKOH/g It is the thing of the range. Since the molecular weight of resin becomes [the acid number] high too much by the thing of under 30 mgKOH/g and a fluidity falls, big

irregularity arises on the surface of a paint film, and smooth nature falls. On the other hand, the acid number in the thing exceeding 85 mgKOH/g, the molecular weight of resin becomes low too much, and the mechanical strength of a paint film falls.

[0017] furthermore, the above-mentioned polyester resin -- melt viscosity in 150 ** 100 - 800 dPa-s -- desirable -- It is the thing of the range of 150 - 500 dPa-s. If this melt viscosity does not fulfill 100 dPa-s, when it is able to be burned as a coating, a fluidity will be too large, and dripping will arise at the end of a paint film. On the other hand, if this melt viscosity exceeds 800 dPa-s, a fluidity will fall and the smooth nature of a paint film will worsen. The melt viscosity of the conventional polyester resin for powder coatings is 1500 - 3000 dPa-s extent, and needs to use the small thing of melt viscosity more remarkable than before at this invention.

[0018] If aliphatic series dicarboxylic acid is conventionally copolymerized in the polyester resin which consists of an aromatic series dicarboxylic acid component and an aliphatic series glycol component, the glass transition temperature of polyester resin will fall with the increment in the amount of copolymerization. Moreover, if an aromatic series glycol is copolymerized in the polyester resin which consists of an aromatic series dicarboxylic acid component and an aliphatic series glycol component, although the glass transition temperature of polyester resin will rise a little, it is known that there is no big change. However, to the polyester resin which consists of an aromatic series dicarboxylic acid component and an aliphatic series glycol component, only when the amount copolymerization of specification of aliphatic series dicarboxylic acid and the aromatic series glycol was carried out, the effectiveness that lowering of the glass transition temperature of polyester resin could be controlled was found out.

[0019] That is, in the polyester resin of this invention, it is required to make aliphatic series dicarboxylic acid A, the aromatic series glycol B, and carboxylic-acid C of three or more organic functions contain as a copolymerization component in addition to the above-mentioned aromatic series dicarboxylic acid component and the above-mentioned aliphatic series glycol component.

[0020] As aliphatic series dicarboxylic acid A, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Deccan dicarboxylic acid, etc. are mentioned, it is the point of the smooth nature and the mechanical strength of cost or a paint film, and an adipic acid and a sebacic acid are desirable. Moreover, as an aromatic series glycol B, the ethyleneoxide addition product of bisphenol A, the ethyleneoxide addition product of Bisphenol S, the ethyleneoxide addition product of Bisphenol F, etc. are mentioned, it is the smooth nature of a paint film, and the point of a mechanical strength, and the ethyleneoxide addition product of bisphenol A and the ethyleneoxide addition product of Bisphenol S are desirable. Furthermore, it is the point which trimellitic anhydride, trimellitic acid, and pyromellitic acid are mentioned, and discovers the hardenability in low temperature, and the smooth nature of a paint film with sufficient balance as carboxylic-acid C of three or more organic functions, and trimellitic anhydride and trimellitic acid are desirable.

[0021] The rate to all the acid components of aliphatic series dicarboxylic acid A And 5-25-mol %, The rate to all the glycol components of the aromatic series glycol B 10-45-mol %, It is required for the rate to all the acid components of carboxylic-acid C of three or more organic functions to consider as 1-10-mol %, and it is desirable to make into 1-5-mol % the rate of as opposed to all the acid components of 10-30-mol % and C for the rate of as opposed to all the glycol components of B for the rate to all the acid components of A 8-20-mol%.

[0022] If it becomes a thing inferior to smooth nature when the melt viscosity of resin does not fall but the rate to all the acid components of aliphatic series dicarboxylic acid A makes it a paint film less than [5 mol %] and this rate exceeds 25-mol %, the glass transition temperature of polyester resin will fall and the blocking resistance of a coating will worsen. Moreover, if the glass transition temperature of polyester resin falls [the rate to all the glycol components of the aromatic series glycol B] less than [10 mol %], the blocking resistance of a coating worsens and this rate exceeds 45-mol %, the melt viscosity of resin will go up and it will become about [being inferior to the smooth nature when making it a paint film] and high cost. Furthermore, if the rate to all the acid components of carboxylic-acid C of three or more organic functions becomes what the hardening reactivity in low temperature falls and is inferior to

a mechanical strength less than [1 mol %] and this rate exceeds ten-mol %, the rate of a hardening reaction will become large too much, and the smooth nature of a paint film will fall.

[0023] In furthermore, the range which does not spoil the effectiveness of this invention other than the above-mentioned component to polyester resin The need is accepted. Aromatic series dicarboxylic acid, such as 5-sodium sulfoisophtharate, phthalic anhydride, and naphthalene dicarboxylic acid, Hydroxy acid, such as 4-hydroxybenzoic acid and epsilon-caprolactone, A diethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, Aliphatic series glycols, such as 1 and 6-hexandiol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, Little copolymerization of the alcohol more than trivalent [of alicycle group glycols, such as 1 and 4-cyclohexane diol, trimethylol propane, pentaerythritol, a glycerol, etc.] may be carried out.

[0024] In addition, the thing of polyester resin of the range whose glass transition temperature is 45-75 degrees C is desirable. There is an inclination which the resin fine-particles-sized as glass transition temperature is less than 45 degrees C condenses, and is easy to serve as a lump, and blocking resistance falls. On the other hand, if glass transition temperature exceeds 75 degrees C, it will be necessary to make kneading temperature high, a hardening reaction will progress at the time of coating-izing, and the smooth nature of a paint film will fall as a result.

[0025] The polyester resin with which are satisfied of the above-mentioned conditions uses the above-mentioned dicarboxylic acid component and the alcoholic above-mentioned component (those ester plasticity derivatives are included) as a raw material. With a conventional method After performing esterification or an ester exchange reaction at the temperature of 200 - 280 **, bottom of reduced pressure of 5hPa or less, 200 - 300 ** -- desirable -- It can prepare by the approach of performing a polycondensation reaction at the temperature of 230 - 290 **, considering as a high-polymer polymer, adding an acid component further, and performing a depolymerization reaction.

[0026] In addition, a well-known reaction catalyst etc. can be used in esterification, an ester exchange reaction, and a polycondensation reaction.

[0027] The polyester resin constituent of this invention needs to combine an epoxy resin system curing agent and an imidazole system hardening accelerator with the above-mentioned polyester resin.

[0028] As an epoxy resin system curing agent, the EPI bis-mold epoxy resin guided from bisphenol A and epichlorohydrin is desirable, and, specifically, "EPO TOTO YD-014" by Tohto Kasei Co., Ltd., "Epicoat 1003" by the shell company, Ciba-Geigy "Araldite AER 6003", etc. are mentioned.

[0029] the loadings of an epoxy resin system curing agent -- the acid number of polyester resin -- receiving -- 0.8-1.2 the twice equivalent -- desirable -- It is appropriate that it takes 1.0 times for the equivalent.

[0030] As an imidazole system hardening accelerator, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, etc. are desirable and, specifically, "cure ZORU C11Z", "cure ZORU C17Z", etc. by Shikoku Chemicals are mentioned.

[0031] The loadings of an imidazole system hardening accelerator are the sum total of polyester resin and an epoxy resin system curing agent. As opposed to the 100 weight sections 0.4-1.0 To consider as the weight section is required, and it is preparing in this range, and can be compatible in cold cure nature and smooth nature.

[0032] Moreover, the resin constituent of this invention needs to prepare a presentation so that the gelation time in 150 ** may serve as range for 9 - 12 minutes preferably for 8 to 13 minutes. If the gelation time of a resin constituent is not filled in 8 minutes, since a hardening reaction will become quick too much, if the smooth nature of a paint film gets worse remarkably and the gelation time exceeds 13 minutes, since hardening reactivity falls, it will not fully harden, but the mechanical strength of a paint film will fall.

[0033] The powder coatings of this invention can prepare the mixture which turns into the above-mentioned polyester resin constituent from pigments, such as a leveling agent, other additives, for example, a titanium dioxide, and carbon black, if needed by carrying out melting kneading by 70 - 120 ** using a kneader or a roll.

[0034] And the obtained powder coatings give the paint film excellent in smooth nature, gloss, etc. by painting this to a coated object, and 140 - 160 **'s being low temperature comparatively, and baking for

15 - 25 minutes.

[0035]

[Function] Why the blocking resistance when printing being completed at low temperature and making it a coating when the polyester resin of this invention was used, and the smooth nature of a paint film become good By considering as a copolymerization component, the aliphatic series dicarboxylic acid which has a flexible chain Lowering of reducing the melt viscosity of resin and the glass transition temperature of the resin which happens simultaneously is controlled by using an aromatic series glycol as a copolymerization component, and it is imagined as what was discovered by adjusting the amount of copolymerization of the carboxylic acid of three more or more organic functions.

[0036]

[Example] Next, an example and the example of a comparison explain this invention concretely. In addition, in the example and the example of a comparison, assessment of the weighted solidity of polyester resin and a resin constituent, and the powder coatings and the paint film engine performance was measured by the approach shown below.

(a) It dissolved in deuteration trifluoroacetic acid and asked for the rate polyester resin of a copolymerization component using $^1\text{H-NMR}$ (the JEOL Co., Ltd. make and JNM-LA400).

(b) Same weight mixture of a limiting viscosity phenol and an ethane tetrachloride was used as the solvent, and it measured at 20 degrees C.

(c) Acid-number polyester resin 0.5g is dissolved in 50ml of mixed solvents of dioxane / distilled water = 10 / 1 (weight ratio), and it is after heating reflux and 0.1. It titrated and asked with the regular potassium-hydroxide methanol solution.

(d) The amount of melt viscosity samples It measured with the Brookfield melt viscosity plan (made in Brookfield, VISCO METER DV-1) by 15g and temperature 150 **.

(e) It asked by part for programming-rate/of 10 degrees C using the glass-transition-temperature differential scanning calorimeter (the SEIKO electronic industry company make and DSC-220 mold).

(f) The sum total of gelation-time polyester resin and an epoxy resin system curing agent They are the amount of samples of 100g, and temperature to the 100 weight sections about what mixed the imidazole system hardening accelerator of the predetermined weight section, and the titanium-dioxide pigment 50 weight section. At 150 degrees C, it asked for the hardening curve using the Brabender PURASUCHI coder (the Brabender company make, PLV-340), and time amount until torque value reaches 250 m-g from measurement initiation was made into the gelation time.

(g) After paying powder coatings to the closed-end glass tube with a blocking resistance diameter [of 3cm], and a height of 7cm to height of 4cm and leaving it for one week in a 40-degree C thermostat, the glass tube was made reverse and the condition of ejection and a coating estimated powder coatings in the following two steps.

O : there is no lump in a coating or a lump is not lifted by hand small.

x: There is a big lump which the coating condensed and solidified and the lump can be lifted.

(h) Viewing estimated the smooth nature of a smooth nature paint film in the following two steps.

O : to a paint film, there is little irregularity and smooth nature is good.

x: Big irregularity is in a paint film and smooth nature is not good.

(i) According to specular gloss JIS K 5400, it asked 60 degrees.

(j) The paint steel plate was put so that a paint film might contact the spherical surface according to shock resistance JIS K 5400 between cradles with the hollow with the spherical surface with a diameter of 1.27cm which shoots and suits a base and it, the 1kg dead weight was vertically dropped from on the, and the height which a paint film destroys was found. (It is acceptance if this value is 20cm or more.)

[0037] examples 1, 2, 5-7 and example of comparison 1- the amount (mol section) which showed the raw material compound shown in 3, 5, and 6 table 1 and a table 2 in a table 1 and a table 2 -- an esterification reaction vessel -- teaching -- pressure 0.3MPaG and temperature 260 degrees C The esterification reaction was performed for 3.5 hours. Antimony trioxide after transporting the obtained esterification object to a polycondensation reaction vessel It added 2.5×10^{-4} mols /, and one mol of acid components, and decompressed to 0.5hPa, the polycondensation reaction was performed by 280 **

for 3 hours, and polyester was obtained. Subsequently, it added in this polyester in the amount (mol section) which showed the depolymerizing agent shown in a table 1 and a table 2 in a table 1 and a table 2, the depolymerization reaction was performed by 250 ** under ordinary pressure for 2 hours, and the polyester resin of the weighted solidity shown in a table 1 and a table 2 was obtained. the obtained polyester resin -- weight per epoxy equivalent -- the EPI bis-mold epoxy resin curing agent ("Araldite AER 6003" by Ciba-Geigy --) of 760 g/eq An imidazole system hardening accelerator [made in Shikoku Chemicals "cure ZORU C11Z" (2-undecylimidazole)], butyl polyacrylate system leveling agent ("Acronal 4F" by BASF) A benzoin and a rutile mold diacid-ized titanium pigment ("TIPAQUE "CR-90" by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) are shown in a table 1 and a table 2, and amount (weight section) addition is carried out. After carrying out dryblend with a Henschel mixer (made in the Mitsui Miike factory, FM 10B mold), a KO kneader (the product made from BUSSU and--46 mold) is used. Melting kneading is carried out at 100 degrees C, and it is after cooling and grinding and 140. It classified at the wire gauze of a mesh (106 micrometers), and powder coatings were obtained. The obtained powder coatings were electrostatically painted so that thickness might be set to 50-60 micrometers on a phosphoric-acid zinc processing steel plate, and printing was performed for 150 **x 20 minutes. The result of having evaluated the engine performance of a paint film is shown in a table 1 and a table 2.

[0038] Baking conditions of example 3 and example of comparison 4 coating It considered as for [140 degree-Cx] 20 minutes, and examined on condition that a table 1.

[0039] Weight per epoxy equivalent as an example 4 EPI bis-mold epoxy resin It carried out like the example 1 except having used "EPO TOTO YD-014" by Tohto Kasei Co., Ltd. of 950 g/eq.

[0040] It carried out like the example 1 except having used the Lynn system hardening accelerator ("triphenyl phosphine PP-360" by Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), and having not used a benzoin as example of comparison 7 hardening accelerator.

[0041] The result of examples 1-7 and the examples 1-7 of a comparison is collectively shown in a table 1 and a table 2.

[0042]

[A table 1]

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 原料 化合物 | テレフタル酸 | 90 | 75 | 90 | 75 | 88 | 85 | 87 |
| | イソフタル酸 | — | 8 | — | 10 | — | — | — |
| | アジピン酸 | 10 | 17 | 10 | 15 | — | 15 | 10 |
| | アゼライン酸 | — | — | — | — | 12 | — | 3 |
| | エチレングリコール | 90 | 70 | 80 | 80 | 85 | 72 | 75 |
| | ネオペンチルグリコール | 30 | 30 | 60 | 25 | 30 | 45 | 30 |
| | ビスフェノールAのエチレングリコール付加物 | 15 | 35 | 15 | 30 | 20 | — | 30 |
| | ビスフェノールSのエチレングリコール付加物 | — | — | — | — | — | 18 | — |
| 解重合剤 | 無水トリメリット酸 | 3 | 2 | 8 | — | 5 | 5 | 6 |
| | トリメリット酸 | — | — | — | 3 | — | — | — |
| | イソフタル酸 | 9 | 5.5 | 6 | 9 | 5 | 5 | 8 |
| 脂肪族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*1} | | 9.0 | 15.8 | 8.9 | 13.4 | 11.0 | 13.6 | 13.2 |
| 芳香族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*2} | | 14.8 | 34.7 | 15.0 | 29.7 | 20.1 | 17.6 | 29.9 |
| 3官能カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*3} | | 2.7 | 1.8 | 7.1 | 2.7 | 4.5 | 4.5 | 4.4 |
| 樹脂特性 | 極限粘度 (dl/g) | 0.18 | 0.24 | 0.15 | 0.19 | 0.21 | 0.20 | 0.18 |
| | 酸 価 (mgKOH/g) | 58 | 32 | 74 | 51 | 52 | 49 | 64 |
| | 溶融粘度 (dPa・s) | 350 | 770 | 170 | 600 | 580 | 420 | 390 |
| | ガラス転移温度 (°C) | 54 | 52 | 52 | 51 | 52 | 58 | 54 |
| 塗料配合 | ポリエステル樹脂 | 56.0 | 69.8 | 49.9 | 53.7 | 58.7 | 60.1 | 53.6 |
| | エポキシ樹脂系硬化剤 | 44.0 | 30.2 | 50.1 | 46.3 | 41.3 | 39.9 | 46.4 |
| | イミダゾール系硬化促進剤 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.8 | 0.5 |
| | アクロナール4F | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | ベンゾイン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | タイベークCR-80 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| 樹脂組成物のゲル化時間 (分) | | 10.5 | 12.0 | 8.5 | 10.0 | 9.0 | 9.5 | 11.5 |
| 塗料の耐ブロッキング性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 焼付け温度 (°C) | | 150 | 150 | 140 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 塗膜性能 | 平滑性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 60度鏡面光沢度 (%) | 92 | 97 | 93 | 96 | 95 | 93 | 92 |
| | 耐衝撃性 (cm) | 50 | 30 | 25 | 30 | 40 | 30 | 30 |

* 1 : アゼライン酸又はアジピン酸の共重合割合

* 2 : ビスフェノールAのエチレングリコール付加物又はビスフェノールSのエチレングリコール付加物の共重合割合

* 3 : トリメリット酸の共重合割合

[0043]

[A table 2]

| | | 比 較 例 | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 原料化合物 | テレフタル酸 | 97 | 72 | 80 | 85 | 90 | 85 | 85 |
| | イソフタル酸 | — | — | 5 | — | — | 5 | 5 |
| | アジピン酸 | 3 | 28 | — | — | 10 | 10 | 10 |
| | アゼライン酸 | — | — | 15 | 15 | — | — | — |
| | エチレングリコール | 75 | 80 | 97 | 55 | 90 | 90 | 80 |
| | ネオペンチルグリコール | 45 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 60 |
| | ビスフェノールAのエポキシ付加物 | 15 | — | — | 50 | 15 | 15 | 15 |
| | ビスフェノールSのエポキシ付加物 | — | 25 | 8 | — | — | — | — |
| 解重合剤 | 無水トリメリット酸 | 3 | 5 | 5 | 5 | 12 | 0.5 | 3 |
| 合剤 | イソフタル酸 | 7 | 8 | 5 | 5 | 3 | 5.5 | 9 |
| 脂肪族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*1} | | 2.7 | 26.8 | 13.6 | 13.7 | 8.8 | 9.3 | 8.9 |
| 芳香族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*2} | | 15.0 | 24.8 | 8.9 | 49.8 | 14.7 | 14.9 | 14.9 |
| 3官能カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*3} | | 2.6 | 4.4 | 4.5 | 4.4 | 10.5 | 0.5 | 2.5 |
| 樹脂特性 | 極限粘度 (dl/g) | 0.20 | 0.18 | 0.21 | 0.27 | 0.08 | 0.32 | 0.20 |
| | 酸 価 (mgKOH/g) | 49 | 60 | 57 | 40 | 89 | 28 | 56 |
| | 熔融粘度 (dPa・s) | 950 | 80 | 90 | 1500 | 350 | 710 | 400 |
| | ガラス転移温度 (°C) | 61 | 39 | 44 | 60 | 50 | 52 | 54 |
| 塗料配合 | ポリエステル樹脂 | 60.1 | 55.2 | 56.4 | 64.9 | 45.3 | 72.5 | 57.0 |
| | エポキシ樹脂系硬化剤 | 39.9 | 44.8 | 43.6 | 35.1 | 54.7 | 27.5 | 43.0 |
| | イミダゾール系硬化促進剤 | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 1.2 | 0.6 | 0.8 | — |
| | リン系硬化促進剤 | — | — | — | — | — | — | 0.5 |
| | アクロナール4F | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | ベンゾイン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | — |
| | タイベークCR-90 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| 樹脂組成物のゲル化時間 (分) | | 10.5 | 10.0 | 17.5 | 6.0 | 16.0 | >20 | 7.0 |
| 塗料の耐ブロッキング性 | | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 焼付け温度 (°C) | | 150 | 150 | 150 | 140 | 150 | 150 | 150 |
| 塗膜性能 | 平滑性 | × | ○ | ○ | × | ○ | × | × |
| | 60度鏡面光沢度 (%) | 90 | 96 | 97 | 91 | 90 | 93 | 92 |
| | 耐衝撃性 (cm) | 50 | 40 | <10 | 30 | <10 | <10 | 40 |

* 1 : アゼライン酸又はアジピン酸の共重合割合

* 2 : ビスフェノールAのエポキシ付加物又はビスフェノールSのエポキシ付加物の共重合割合

* 3 : トリメリット酸の共重合割合

[0044] Each powder coatings obtained in the examples 1-7 gave reinforcement and the good paint film with which were satisfied of smooth nature, and its blocking resistance was good.

[0045] On the other hand, there were the following problems in the example of a comparison. Since there were few amounts of copolymerization of aliphatic series dicarboxylic acid, the melt viscosity of polyester resin was high and the example 1 of a comparison of the smooth nature of a paint film was

inadequate. In the example 2 of a comparison, since there were many amounts of copolymerization of aliphatic series dicarboxylic acid, the glass transition temperature of polyester resin was past [the low one] and a thing inferior to the blocking resistance of a coating. Since there were few amounts of copolymerization of an aromatic series glycol, the blocking resistance of a coating was inferior, and since there were few hardening acceleration doses, the gelation time of a resin constituent became long and the reinforcement of a paint film was inadequate [the example 3 of a comparison / the glass transition temperature of polyester resin is low, and]. Since [that the melt viscosity of polyester resin is high and] there were many amounts of copolymerization of an aromatic series glycol, and there were many hardening acceleration doses, the gelation time of a resin constituent became short and the example 4 of a comparison of the smooth nature of a paint film was inadequate. There were many amounts of copolymerization of the carboxylic acid of three or more organic functions, and since the limiting viscosity of polyester resin became low, the example 5 of a comparison of the mechanical strength of a paint film was inadequate. Since there were few amounts of copolymerization of the carboxylic acid of three or more organic functions and the acid number of polyester resin became small too much, the gelation time of a resin constituent became long and the example 6 of a comparison of the reinforcement of a paint film was inadequate. Since the class of hardening accelerator was unsuitable, the gelation time of a resin constituent became short and the example 7 of a comparison of the smooth nature of a paint film was inadequate.

[0046]

[Effect of the Invention] According to this invention, it can burn at low temperature and the polyester resin for powder coatings which can form the paint film which is excellent in hardenability and storage stability, and has sufficient smooth nature and a sufficient mechanical strength and a constituent, and the powder coatings which used this for the list are offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It consists of a glycol component which makes a subject the acid component which makes aromatic series dicarboxylic acid a subject, and an aliphatic series glycol. 0.10 - 0.30 dl/g and the acid number 30 - 85 mgKOH/g, [limiting viscosity] The melt viscosity in 150 ** It is polyester resin of 100 - 800 dPa-s. This polyester resin contains aliphatic series dicarboxylic acid A, the aromatic series glycol B, and carboxylic-acid C of three or more organic functions as a copolymerization component. Polyester resin for powder coatings with which the rate of as opposed to all the acid components of 10-45-mol % and C in the rate of as opposed to all the glycol components of B in the rate to all the acid components of A is characterized by 1-10-mol being % 5-25-mol%.

[Claim 2] The sum total of the polyester resin for powder coatings according to claim 1, and an epoxy resin system curing agent It is an imidazole system hardening accelerator to the 100 weight sections. 0.4-1.0 It is the resin constituent which blended the weight section, and is this resin constituent. Polyester resin constituent for powder coatings characterized by the gelation time in 150 degrees C being 8 - 13 minutes.

[Claim 3] Powder coatings using the polyester resin constituent for powder coatings according to claim 2.

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 2000-286884

DERWENT-WEEK: 200035

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyester resin and polyester resin composition for powder coating compositions - is composed of acid components consisting chiefly of aromatic dicarboxylic acid and glycol components consisting chiefly of aliphatic glycol

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON ESTER CO LTD[NPEC]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0250981 (September 4, 1998)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAINIPC |
|-----------------|----------------|----------|-------|-------------|
| JP 2000080307 A | March 21, 2000 | N/A | 008 | C09D 005/03 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|-----------------|---------------|-------------------|
| JP2000080307A | N/A | 1998JP0250981 | September 4, 1998 |

INT-CL (IPC): C09D005/03, C09D163/00, C09D167/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000080307A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A novel polyester resin (P1) for powder coating compositions is polyester resin (A) that is composed of acid components consisting chiefly of aromatic dicarboxylic acid and glycol components consisting chiefly of aliphatic glycol and has an intrinsic viscosity of 0.100.30 dl/g, an acid value of 30-85 mg KOH/g, and a 150 deg. C melt viscosity of 100800 dPa/s.

DETAILED DESCRIPTION - A novel polyester resin (P1) for powder coating compositions is polyester resin (A) that is composed of acid components consisting chiefly of aromatic dicarboxylic acid and glycol components consisting chiefly of aliphatic glycol and has an intrinsic viscosity of 0.10-0.30 dl/g, an acid value of 30-85 mg KOH/g, and a 150 deg. C melt viscosity of 100-800 dPa/s. More specifically, (A) contains aliphatic dicarboxylic acid (A1), aromatic glycol (A2), and tri or more functional carboxylic acid (A3) as comonomer components, a content of (A1) is 25 mol % among all acid components, a content of (A2) is 10-45 mol % among all glycol components, and a content of (A3) is 1-10 mol % among all acid components.

An INDEPENDENT CLAIMS are included for: (a) a novel polyester resin composition (P2) that comprises (P1), epoxy resin (B) as a curing agent, and imidazole type curing accelerator (C) corresponding to 0.4-1.0 parts weight to 100 parts weight of the total of (P1) and (B) and has a gel time at 150 deg. C of 13 minutes; and (b) a powder coating composition (P3) based on (P2).

USE - (P1) is suitable for formulating (P2). (P2) is suitable for formulating (P3). (P3) is suitable for coating various kinds of metal products.

ADVANTAGE - (P2) and (P3) have excellent storage stability and cure by means of low temperature baking. (P3) forms coating films excellent in surface flatness and mechanical strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYESTER RESIN POLYESTER RESIN COMPOSITION POWDER COATING
COMPOSITION COMPOSE ACID COMPONENT CONSIST CHIEF AROMATIC DI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80307

(P2000-80307A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|---------------------------|------|--------------|------------|
| C 0 9 D 5/03 | | C 0 9 D 5/03 | 4 J 0 3 8 |
| 163/00 | | 163/00 | |
| 167/02 | | 167/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-250981

(22) 出願日 平成10年9月4日 (1998.9.4)

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 佐藤 健

愛知県岡崎市日名北町4-1

(72) 発明者 千塚 健史

愛知県岡崎市日名北町4-1

Fターム (参考) 4J038 DB062 DD141 JB32 KA03

KA04 NA01 NA10 PA02

(54) 【発明の名称】 粉体塗料用ポリエステル樹脂及び組成物、並びにこれを用いた粉体塗料

(57) 【要約】

【課題】 低温で焼付けすることができ、硬化性及び貯蔵安定性に優れ、かつ十分な平滑性と機械的強度を有する塗膜を形成することのできる粉体塗料用ポリエステル樹脂及び組成物、並びにこれを用いた粉体塗料を提供する。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールを主成分とし、極限粘度が0.10~0.30dl/g、酸価が30~85mgKOH/g、150℃における熔融粘度が100~800dPa・sのポリエステル樹脂。前記ポリエステル樹脂は、脂肪族ジカルボン酸、芳香族グリコール、3官能以上のカルボン酸を共重合成分として特定量含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸を主体とする酸成分と脂肪族グリコールを主体とするグリコール成分とからなり、極限粘度が0.10～0.30dl/g、酸価が30～85mgKOH/g、150℃における溶融粘度が100～800dPa・sのポリエステル樹脂であって、該ポリエステル樹脂が、脂肪族ジカルボン酸A、芳香族グリコールB及び3官能以上のカルボン酸Cを共重成分として含有し、Aの全酸成分に対する割合が5～25モル%、Bの全グリコール成分に対する割合が10～45モル%、Cの全酸成分に対する割合が1～10モル%であることを特徴とする粉体塗料用ポリエステル樹脂。

【請求項2】 請求項1記載の粉体塗料用ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂系硬化剤との合計100重量部に対して、イミダゾール系硬化促進剤0.4～1.0重量部を配合した樹脂組成物であり、該樹脂組成物の150℃におけるゲル化時間が8～13分であることを特徴とする粉体塗料用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2記載の粉体塗料用ポリエステル樹脂組成物を用いた粉体塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐ブロッキング性や低温硬化性の良好な粉体塗料とすることができ、外観（特に表面平滑性）や機械的強度などが良好な塗膜を形成することのできる粉体塗料用ポリエステル樹脂及び組成物、並びにこれを用いた粉体塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】粉体塗料は、従来の溶剤型塗料と比較して、無公害塗料であること、塗装直後でも利用に供しうること、多層の重ね塗りが不要であること、比較的安価であること、回収利用が可能であることなどの利点が認められ、家電製品、建材、自動車部品等の部材の保護裝飾用塗料として、近年急速に需要が拡大している。

【0003】粉体塗料にはエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ポリエステル樹脂系のものが主に知られているが、その中でもポリエステル樹脂系粉体塗料はバランスのとれた塗膜性能を有する塗料として知られている。

【0004】ところで、ポリエステル樹脂系粉体塗料は、溶剤型塗料と比較して一般に高温の焼付け温度が必要とされているが、焼付け温度が低温化されることによって、溶剤塗装ラインの塗装設備をそのまま転用できたり、発生熱量の減少により、作業性の向上や作業環境の改善だけでなく、省エネルギーによるランニングコストの削減というメリットがある。また、焼付け温度が低温化されることによって、耐熱性が十分でないという点で、従来の粉体塗料では塗装ができなかった材料への塗装も可能になるなど、被塗装物の拡大も見込める。このような点からポリエステル樹脂系粉体塗料においては、

焼付けの低温化が強く要望されている。

【0005】また、塗料は部材の保護と装飾という主機能を有しているが、最近では表面の塗装仕上げの美観が求められており、特に、塗装表面の平滑性を優れたものにすることが要求されている。

【0006】しかしながら、従来のポリエステル樹脂系粉体塗料は、低温で焼付けた場合、硬化反応性が低下して十分に硬化しないという問題があり、硬化反応性を上げるために、硬化促進剤を多量に添加すると、塗膜の平滑性が著しく悪化するという問題があった。

【0007】そこで、塗膜の平滑性を実用的なレベルにするため、塗料の主成分であるポリエステル樹脂の分子量を下げ、溶融時の粘度を低下させる方法がとられてきた。しかし、この方法では、得られた塗膜の平滑性は改善されるが、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下するため、塗料の貯蔵安定性（耐ブロッキング性）が悪くなるばかりか、耐衝撃性などの機械的強度が低下するという問題があった。

【0008】また、ポリエステル樹脂に1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族タイプのジオール成分やジカルボン酸成分を共重合し、樹脂の溶融粘度を低下させる方法が提案されている（特開平10-46056号公報）。しかし、この方法においても、塗膜の平滑性と十分な機械的強度を発現させるためには、前記した成分の共重合量をかなり多くする必要があり、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下して、塗料の貯蔵安定性（耐ブロッキング性）が悪くなるという問題があった。

【0009】さらに、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を上げるために、縮合多環式炭化水素化合物を共重合する方法も提案されているが、この方法では、樹脂の溶融粘度が上昇し、塗膜とした場合の平滑性が低下するばかりか、高コストになるという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決し、低温で焼付けすることができ、硬化性及び貯蔵安定性に優れ、外観の良好な塗膜を形成することのできる粉体塗料用ポリエステル樹脂及び組成物、並びにこれを用いた粉体塗料を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために研究を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

(1) 芳香族ジカルボン酸を主体とする酸成分と脂肪族グリコールを主体とするグリコール成分とからなり、極限粘度が0.10～0.30dl/g、酸価が30～85mgKOH/g、150℃における溶融粘度が100～800dPa・sのポリエステル樹脂であって、該ポリエステル樹脂が、脂肪族ジカルボン酸A、芳香族グリコールB及び3官能以上のカルボン酸Cを共重成分として含有し、Aの全酸成分に対する割

合が5〜25モル%、Bの全グリコール成分に対する割合が10〜45モル%、Cの全酸成分に対する割合が1〜10モル%であることを特徴とする粉体塗料用ポリエステル樹脂。

(2) 上記(1)記載の粉体塗料用ポリエステル樹脂とエボキシ樹脂系硬化剤との合計100重量部に対して、イミダゾール系硬化促進剤0.4〜1.0重量部を配合した樹脂組成物であり、該樹脂組成物の150℃におけるゲル化時間が8〜13分であることを特徴とする粉体塗料用ポリエステル樹脂組成物。

(3) 上記(2)記載の粉体塗料用ポリエステル樹脂組成物を用いた粉体塗料。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明のポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸を主体とする酸成分と脂肪族グリコールを主体とするグリコール成分からなるものである。

【0014】芳香族ジカルボン酸としては、必要とする樹脂特性やコストパフォーマンスなどの理由から、主としてテレフタル酸とイソフタル酸が用いられる。また、脂肪族グリコールとしては、必要とする樹脂特性やコストパフォーマンスなどの理由から、主としてエチレングリコールとネオペンチルグリコールが用いられる。

【0015】上記のポリエステル樹脂は、極限粘度が0.10〜0.30dl/g、好ましくは0.10〜0.20dl/gの範囲のものである。極限粘度が0.10dl/g未満のものでは、樹脂の分子量が低いために、粉体塗料としたときの耐ブロッキング性が低下したり、塗膜の機械的強度が低下する。一方、極限粘度が0.30dl/gを超えるものでは、樹脂の分子量が高いために、粉砕性が悪くなったり、流動性が低下するため、塗膜の平滑性が悪くなる。

【0016】また、上記のポリエステル樹脂は、酸価が30〜85mgKOH/g、好ましくは40〜80mgKOH/gの範囲のものである。酸価が30mgKOH/g未満のものでは、樹脂の分子量が高くなりすぎて流動性が低下するため、塗膜の表面に大きな凹凸が生じ、平滑性が低下する。一方、酸価が85mgKOH/gを超えるものでは、樹脂の分子量が低くなりすぎて塗膜の機械的強度が低下する。

【0017】さらに、上記のポリエステル樹脂は、150℃での溶融粘度が100〜800dPa・s、好ましくは150〜500dPa・sの範囲のものである。この溶融粘度が100dPa・sに満たないと、塗料として焼付けた時に流動性が大きすぎ、塗膜の端にタレが生じる。一方、この溶融粘度が800dPa・sを超えると、流動性が低下し、塗膜の平滑性が悪くなる。従来の粉体塗料用ポリエステル樹脂の溶融粘度は、1500〜3000dPa・s程度であり、本発明では、従来よりも著しく溶融粘度の小さいものを使用することが必要である。

【0018】従来、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族

リコール成分とからなるポリエステル樹脂に、脂肪族ジカルボン酸を共重合すると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が、その共重合量の増加と共に低下する。また、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分とからなるポリエステル樹脂に、芳香族グリコールを共重合すると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は若干上昇するものの、大きな変化はないことが知られている。しかしながら、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分とからなるポリエステル樹脂に、脂肪族ジカルボン酸と芳香族グリコールとを特定量共重合した場合にのみ、ポリエステル樹脂のガラス転移温度の低下を抑制できるという効果を見出した。

【0019】すなわち、本発明のポリエステル樹脂においては、上記した芳香族ジカルボン酸成分及び脂肪族グリコール成分に加えて、脂肪族ジカルボン酸A、芳香族グリコールB及び3官能以上のカルボン酸Cを共重合成分として含有させることが必要である。

【0020】脂肪族ジカルボン酸Aとしては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などが挙げられ、コストや塗膜の平滑性・機械的強度の点で、アジピン酸、セバシン酸が好ましい。また、芳香族グリコールBとしては、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加物などが挙げられ、塗膜の平滑性や機械的強度の点で、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物が好ましい。さらに、3官能以上のカルボン酸Cとしては、無水トリメリット酸、トリメリット酸、ピロメリット酸が挙げられ、低温での硬化性と塗膜の平滑性をバランスよく発現する点で、無水トリメリット酸、トリメリット酸が好ましい。

【0021】そして、脂肪族ジカルボン酸Aの全酸成分に対する割合を5〜25モル%、芳香族グリコールBの全グリコール成分に対する割合を10〜45モル%、3官能以上のカルボン酸Cの全酸成分に対する割合が1〜10モル%とすることが必要であり、Aの全酸成分に対する割合を8〜20モル%、Bの全グリコール成分に対する割合を10〜30モル%、Cの全酸成分に対する割合を1〜5モル%とすることが好ましい。

【0022】脂肪族ジカルボン酸Aの全酸成分に対する割合が5モル%未満では、樹脂の溶融粘度が低下せず、塗膜にしたときの平滑性に劣るものとなり、この割合が25モル%を超えると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下して塗料の耐ブロッキング性が悪くなる。また、芳香族グリコールBの全グリコール成分に対する割合が10モル%未満では、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下して塗料の耐ブロッキング性が悪くなり、この割合が45モル%を超えると、樹脂の溶融粘度が上昇し、塗膜にしたときの平滑性に劣るばかりか、高コスト

になる。さらに、3官能以上のカルボン酸Cの全酸成分に対する割合が1モル%未満では、低温での硬化反応性が低下して機械的強度に劣るものとなり、この割合が10モル%を超えると、硬化反応の速度が大きくなりすぎて塗膜の平滑性が低下する。

【0023】さらに、ポリエステル樹脂には、上記した成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて5-ナトリウムスルホイソフタル酸、無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンなどのオキシカルボン酸、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオールなどの脂環族グリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリンなどの3価以上のアルコールを少量共重合してもよい。

【0024】なお、ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が45~75℃の範囲のものが好ましい。ガラス転移温度が45℃未満であると、粉体化した樹脂が凝集して塊となりやすい傾向があり、耐ブロッキング性が低下する。一方、ガラス転移温度が75℃を超えると、混練温度を高くすることが必要となり、塗料化時に硬化反応が進み、結果として塗膜の平滑性が低下する。

【0025】上記の条件を満足するポリエステル樹脂は、上記したジカルボン酸成分とアルコール成分（それらのエステル形成性誘導体を含む）を原料とし、常法によって、200~280℃の温度でエステル化又はエステル交換反応を行った後、5hPa以下の減圧下、200~300℃、好ましくは230~290℃の温度で重縮合反応を行って高重合度のポリマーとし、さらに酸成分を添加して解重縮合反応を行う方法で調製することができる。

【0026】なお、エステル化、エステル交換反応及び重縮合反応においては、公知の反応触媒などを用いることができる。

【0027】本発明のポリエステル樹脂組成物は、上記したポリエステル樹脂にエポキシ樹脂系硬化剤とイミダゾール系硬化促進剤を配合させる必要がある。

【0028】エポキシ樹脂系硬化剤としては、ビスフェノールAとエピクロヒドリンから誘導されるエビ・ビス型エポキシ樹脂が好ましく、具体的には、東都化成社製の「エポトートYD-014」、シェル社製の「エピコート1003」、チバ・ガイギー社製の「アラルダイトAER 6003」などが挙げられる。

【0029】エポキシ樹脂系硬化剤の配合量は、ポリエステル樹脂の酸価に対して0.8~1.2倍当量、好ましくは1.0倍当量とするのが適当である。

【0030】イミダゾール系硬化促進剤としては、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどが好ましく、具体的には、四国化成社製の「キュ

アゾール C₁₁Z」「キュアゾール C₁₇Z」などが挙げられる。

【0031】イミダゾール系硬化促進剤の配合量は、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂系硬化剤との合計100重量部に対して0.4~1.0重量部とすることが必要であり、この範囲に調製することで、低温硬化性と平滑性を両立できる。

【0032】また、本発明の樹脂組成物は、150℃におけるゲル化時間が8~13分、好ましくは9~12分の範囲となるように組成を調製することが必要である。樹脂組成物のゲル化時間が8分に満たないと、硬化反応が速くなりすぎため塗膜の平滑性が著しく悪化し、ゲル化時間が13分を超えると、硬化反応性が低下するため十分に硬化せず、塗膜の機械的強度が低下する。

【0033】本発明の粉体塗料は、上記したポリエステル樹脂組成物に、必要に応じてレベリング剤、その他の添加剤、例えば二酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料からなる混合物を、ニーダー又はロールなどを用いて70~120℃で溶融混練することにより調製することができる。

【0034】そして、得られた粉体塗料は、これを被塗装物に塗装し、140~160℃の比較的低温で、15~25分間焼付けることにより、平滑性や光沢などに優れた塗膜を与える。

【0035】

【作用】本発明のポリエステル樹脂を用いると、低温で焼付けができ、かつ、塗料にしたときの耐ブロッキング性や塗膜の平滑性が良好となる理由は、柔軟な分子鎖を有する脂肪族ジカルボン酸を共重合成分とすることで、樹脂の溶融粘度を低下させていること、また同時に起こる樹脂のガラス転移温度の低下を、芳香族グリコールを共重合成分とすることにより抑制し、さらに3官能以上のカルボン酸の共重合量を調整することによって発現したものと推察される。

【0036】

【実施例】次に実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例及び比較例において、ポリエステル樹脂と樹脂組成物の特性値、及び粉体塗料と塗膜性能の評価は、以下に示す方法で測定した。

(a) 共重合成分の割合

ポリエステル樹脂を重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、¹H-NMR（日本電子社製、JNM-LA400）を用いて求めた。

(b) 極限粘度

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒とし、20℃で測定した。

(c) 酸価

ポリエステル樹脂0.5gをジオキサン/蒸留水=10/1（重量比）の混合溶媒50mlに溶解し、加熱還流後、0.1規定の水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求め

た。

(d) 溶融粘度

試料量 15g、温度150℃で、ブルックフィールド溶融粘度計（ブルックフィールド社製、VISCO METER DV-1）で測定した。

(e) ガラス転移温度

示差走査型熱量計（セイコー電子工業社製、DSC-220型）を用い、昇温速度10℃/分で求めた。

(f) ゲル化時間

ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂系硬化剤との合計 100重量部に対して、所定重量部のイミダゾール系硬化促進剤と二酸化チタン顔料50重量部とを混合したものを、試料量100g、温度 150℃で、ブラベンダー・プラスチコーダー（ブラベンダー社製、PLV-340）を用いて硬化曲線を求め、測定開始からトルク値が250m・gに達するまでの時間をゲル化時間とした。

(g) 耐ブロッキング性

直径3cm、高さ7cmの有底ガラス管に、粉体塗料を高さ4cmまで入れ、40℃の恒温槽中に1週間放置した後、ガラス管を逆さにして粉体塗料を取り出し、塗料の状態により、次の2段階で評価した。

○：塗料に塊がないか、もしくは塊が小さく手で持ち上げられない。

×：塗料が凝集して固化した大きな塊があり、その塊を持ち上げることができる。

(h) 平滑性

塗膜の平滑性を目視により、次の2段階で評価した。

○：塗膜に凹凸が少なく平滑性が良好なもの。

×：塗膜に大きな凹凸があり平滑性がよくないもの。

(i) 60度鏡面光沢度

JIS K 5400に準じて求めた。

(j) 耐衝撃性

JIS K 5400に準じ、直径1.27cmの球面を持つ撃ち台とそれにあう窪みを持った受け台との間に塗膜が球面に接触するように塗装鋼板を挟み込み、その上から1kgのおもりを垂直に落下させ、塗膜の破壊する高さを求めた。

（この値が20cm以上であれば合格である。）

【0037】実施例1、2、5～7及び比較例1～3、5、6

表1及び表2に示した原料化合物を、表1及び表2に示した量（モル部）でエステル化反応槽に仕込み、圧力

0.3MPaG、温度 260℃で 3.5時間エステル化反応を行った。得られたエステル化物を重縮合反応槽に移送した後、三酸化アンチモンを 2.5×10^{-4} モル/酸成分1モル添加し、0.5hPaに減圧し、280℃で3時間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。次いで、このポリエステルに、表1及び表2に示した解重合剤を表1及び表2に示した量（モル部）で添加し、常圧下、250℃で2時間解重合反応を行い、表1及び表2に示す特性値のポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂に、エポキシ当量が 760g/eqのエピ・ビス型エポキシ樹脂硬化剤（チバ・ガイギー社製「アラルダイトAER 6003」、イミダゾール系硬化促進剤〔四国化成社製「キュアゾール C11Z」（2-ウンデシルイミダゾール）〕、ブチルポリアクリレート系レベリング剤（ビー・イー・エス・エフ社製「アクロナール4F」）、ベンゾイン及びルチル型二酸化チタン顔料（石原産業社製「タイペーク「CR-90」）を表1及び表2に示す量（重量部）添加し、ヘンシェルミキサー（三井三池製作所製、FM 10B型）でドライブレンドした後、コ・ニーダ（ブス社製、PR-46型）を用いて 100℃で溶融混練し、冷却、粉砕後、140メッシュ（106 μ m）の金網で分級して粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を、リン酸亜鉛処理鋼板上に膜厚が50～60 μ mとなるように静電塗装して、150℃×20分間焼付けを行った。塗膜の性能を評価した結果を表1及び表2に示す。

【0038】実施例3及び比較例4

塗料の焼き付け条件を 140℃×20分間とし、表1の条件で試験した。

【0039】実施例4

30 エピ・ビス型エポキシ樹脂として、エポキシ当量が 950g/eqの東都化成社製「エポトートYD-014」を使用した以外は、実施例1と同様に行った。

【0040】比較例7

硬化促進剤として、リン系硬化促進剤（イハラケミカル工業社製「トリフェニルホスフィン PP-360」）を使用し、ベンゾインを使用しなかった以外は、実施例1と同様に行った。

【0041】実施例1～7及び比較例1～7の結果をまとめて表1及び表2に示す。

【0042】

【表1】

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 原料 化 合 物 | テレフタル酸 | 90 | 75 | 90 | 75 | 88 | 85 | 87 |
| | イソフタル酸 | — | 8 | — | 10 | — | — | — |
| | アジピン酸 | 10 | 17 | 10 | 15 | — | 15 | 10 |
| | アゼライン酸 | — | — | — | — | 12 | — | 3 |
| | エチレングリコール | 90 | 70 | 60 | 80 | 85 | 72 | 75 |
| | ネオペンチルグリコール | 30 | 30 | 60 | 25 | 30 | 45 | 30 |
| | ビフェノールAのイソプロピル付加物 | 15 | 35 | 15 | 50 | 20 | — | 30 |
| | ビフェノールSのイソプロピル付加物 | — | — | — | — | — | 18 | — |
| | 無水トリメリット酸 | 3 | 2 | 8 | — | 5 | 5 | 6 |
| 解 重 合 剤 | トリメリット酸 | — | — | — | 3 | — | — | — |
| | イソフタル酸 | 9 | 5.5 | 6 | 9 | 5 | 5 | 8 |
| | 脂肪族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*1} | 9.0 | 15.8 | 8.9 | 13.4 | 11.0 | 13.6 | 13.2 |
| 芳香族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*2} | | 14.8 | 34.7 | 15.0 | 29.7 | 20.1 | 17.6 | 29.9 |
| 3官能カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*3} | | 2.7 | 1.9 | 7.1 | 2.7 | 4.5 | 4.5 | 4.4 |
| 樹 脂 特 性 | 極限粘度 (dl/g) | 0.18 | 0.24 | 0.15 | 0.19 | 0.21 | 0.20 | 0.18 |
| | 酸 価 (mgKOH/g) | 58 | 32 | 74 | 51 | 52 | 49 | 64 |
| | 熔融粘度 (dPa·s) | 350 | 770 | 170 | 600 | 580 | 420 | 390 |
| | ガラス転移温度 (°C) | 54 | 52 | 52 | 51 | 52 | 56 | 54 |
| | ポリエステル樹脂 | 56.0 | 69.8 | 49.9 | 53.7 | 58.7 | 60.1 | 53.6 |
| 塗 料 配 合 | エポキシ樹脂系硬化剤 | 44.0 | 30.2 | 50.1 | 46.3 | 41.3 | 39.9 | 46.4 |
| | イミダゾール系硬化促進剤 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.8 | 0.5 |
| | アクロナール4F | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | ベンゾイン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | タイベークCR-90 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| 樹脂組成物のゲル化時間 (分) | | 10.5 | 12.0 | 8.5 | 10.0 | 9.0 | 9.5 | 11.5 |
| 塗料の耐ブロッキング性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 焼付け温度 (°C) | | 150 | 150 | 140 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 塗 膜 性 能 | 平滑性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 60度鏡面光沢度 (%) | 92 | 97 | 93 | 96 | 95 | 93 | 92 |
| | 耐衝撃性 (cm) | 50 | 30 | 25 | 30 | 40 | 30 | 30 |

* 1 : アゼライン酸又はアジピン酸の共重合割合

* 2 : ビフェノールAのイソプロピル付加物又はビフェノールSのイソプロピル付加物の共重合割合

* 3 : トリメリット酸の共重合割合

【0043】

* * 【表2】

| | | 比 較 例 | | | | | | |
|-----------------------------------|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 原料化合物 | テレフタル酸 | 97 | 72 | 80 | 85 | 90 | 85 | 85 |
| | イソフタル酸 | — | — | 5 | — | — | 5 | 5 |
| | アジピン酸 | 3 | 28 | — | — | 10 | 10 | 10 |
| | アゼライン酸 | — | — | 15 | 15 | — | — | — |
| | エチレングリコール | 75 | 80 | 97 | 55 | 90 | 90 | 60 |
| | ネオペンチルグリコール | 45 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 60 |
| | ビフェノールAのメソ/パラ付加物 | 15 | — | — | 50 | 15 | 15 | 15 |
| | ビフェノールSのメソ/パラ付加物 | — | 25 | 8 | — | — | — | — |
| 解重 | 無水トリメリット酸 | 3 | 5 | 5 | 5 | 12 | 0.5 | 3 |
| 合剤 | イソフタル酸 | 7 | 8 | 5 | 5 | 3 | 5.5 | 9 |
| 脂肪族カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*1} | | 2.7 | 26.8 | 13.6 | 13.7 | 8.8 | 9.3 | 8.9 |
| 芳香族グリコール成分の割合 (wt%) ^{*2} | | 15.0 | 24.8 | 8.9 | 49.8 | 14.7 | 14.9 | 14.9 |
| 3官能カルボン酸成分の割合 (wt%) ^{*3} | | 2.6 | 4.4 | 4.5 | 4.4 | 10.5 | 0.5 | 2.5 |
| 樹脂特性 | 極限粘度 (dl/g) | 0.20 | 0.18 | 0.21 | 0.27 | 0.08 | 0.32 | 0.20 |
| | 酸 価 (mgKOH/g) | 49 | 60 | 57 | 40 | 89 | 28 | 58 |
| | 熔融粘度 (dPa・s) | 950 | 80 | 90 | 1500 | 350 | 710 | 400 |
| | ガラス転移温度 (°C) | 61 | 38 | 44 | 60 | 50 | 52 | 54 |
| 塗料配合 | ポリエステル樹脂 | 60.1 | 55.2 | 56.4 | 64.9 | 45.3 | 72.5 | 57.0 |
| | エポキシ樹脂系硬化剤 | 39.9 | 44.8 | 43.6 | 35.1 | 54.7 | 27.5 | 43.0 |
| | イミダゾール系硬化促進剤 | 0.5 | 0.6 | 0.2 | 1.2 | 0.6 | 0.8 | — |
| | リン系硬化促進剤 | — | — | — | — | — | — | 0.5 |
| | アクリロニール4F | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | ベンゾイン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | — |
| タイバークCR-90 | | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| 樹脂組成物のゲル化時間 (分) | | 10.5 | 10.0 | 17.5 | 6.0 | 16.0 | >20 | 7.0 |
| 塗料の耐ブロッキング性 | | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 焼付け温度 (°C) | | 150 | 150 | 150 | 140 | 150 | 150 | 150 |
| 塗膜性能 | 平滑性 | × | ○ | ○ | × | ○ | × | × |
| | 60度鏡面光沢度 (%) | 90 | 96 | 97 | 91 | 90 | 93 | 92 |
| | 耐衝撃性 (cm) | 50 | 40 | <10 | 30 | <10 | <10 | 40 |

*1: アゼライン酸又はアジピン酸の共重合割合

*2: ビフェノールAのメソ/パラ付加物又はビフェノールSのメソ/パラ付加物の共重合割合

*3: トリメリット酸の共重合割合

【0044】実施例1～7で得られた粉体塗料は、いずれも強度、平滑性を満足した良好な塗膜を与え、かつ耐ブロッキング性の良好なものであった。

【0045】これに対して、比較例では次のような問題があった。比較例1では、脂肪族ジカルボン酸の共重合量が少なかったため、ポリエステル樹脂の熔融粘度が高く、塗膜の平滑性が不十分であった。比較例2では、脂肪族ジカルボン酸の共重合量が多かったため、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低すぎ、塗料の耐ブロッキ

ング性に劣るものであった。比較例3では、芳香族グリコールの共重合量が少なかったため、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低く、塗料の耐ブロッキング性が劣り、また、硬化促進剤量が少なかったため、樹脂組成物のゲル化時間が長くなり、塗膜の強度が不十分であった。比較例4では、芳香族グリコールの共重合量が多かったため、ポリエステル樹脂の熔融粘度が高く、また、硬化促進剤量が多かったため、樹脂組成物のゲル化時間が短くなり、塗膜の平滑性が不十分であった。比較例5

では、3官能以上のカルボン酸の共重合量が多く、ポリエステル樹脂の極限粘度が低くなったため、塗膜の機械的強度が不十分であった。比較例6では、3官能以上のカルボン酸の共重合量が少なかったため、ポリエステル樹脂の酸価が小さくなりすぎたため、樹脂組成物のゲル化時間が長くなり、塗膜の強度が不十分であった。比較例7では、硬化促進剤の種類が不適當であったため、樹脂組成物のゲル化時間が短くなり、塗膜の平滑性が不十

分であった。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、低温で焼付けすることができ、硬化性及び貯蔵安定性に優れ、かつ十分な平滑性と機械的強度を有する塗膜を形成することのできる粉体塗料用ポリエステル樹脂及び組成物、並びにこれを用いた粉体塗料が提供される。